PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-019490

(43) Date of publication of application: 28.01.1987

(51)Int.CI.

B41M 5/26 CO1B 19/00 C23C 14/06 G11B 7/24

(21)Application number : 60-159663

(71)Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO

LTD

(22)Date of filing:

18.07.1985

(72)Inventor: ONO EIJI

KIMURA KUNIO SANAI SUSUMU YAMADA NOBORU

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the optical information recording thin film sufficiently capable of executing the recording and elimination of signal with laser beams, by a method wherein the thin film formed on a substrate contains Te, Ge, and Pd as necessary elements and the proportions of the number of atoms of respective elements are specified.

CONSTITUTION: It is the recording thin film prepared by adding Pd for the purpose of improving the speed of crystallization to the stable amorphous Te-Ge thin film of about 40% max. in Ge atomic concentration. The thin film formed on the substrate contains Te, Ge, and Pd as necessary elements, and the proportions (%) of the number of atoms of respective elements Te, Ge, and Pd are respectively made to be x=50W90, y=5W25, and z=50W30 to be restricted by x+y+z=100. In a range of x=50W65 in Te proportion, the proportion of Ge y is almost selected from a range of 70-x y 1/3(x+10). Further, in a range of x=65W70 in Te proportion, the proportion of Ge y is almost elected from all the range of y=5W25. In a range of x=70W90 in Te proportion, the proportion of Ge y is almost selected from a range of 5 y 95-x.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩日本国特許庁(IP) ⑪特許出頭公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭62 - 19490

௵Int Cl.⁴	識別記号	庁内整理番号		@公開	昭和62年(1987)1月28日
B 41 M 5/26 C 01 B 19/00 C 23 C 14/06		7447-2H 7508-4G 7537-4K					
G 11 B 7/24		A - 8421 - 5D	審査請求	未請求	発明の数	1	(全10頁)

❷発明の名称 光学情報記録索子

②特 顋 昭60-159663

❷出 頭 昭60(1985)7月18日

大 野 鋭 二 門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 砂発 明 門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 木 村 邦 夫 ⑦発 明 者 門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 佐 進 砂発 明 門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 昇 砂発 明 Ш \blacksquare 門真市大字門真1006番地 ⑪出 願 人 松下電器產業株式会社 弁理士 新実 健郎 外1名 砂代 理 人

- 1 発明の名称 . 光学情報記錄案子 、
- 2 特許請求の範囲
- (1) 基板上に形成された脊膜が、必須元素として Te、Ge 及びPd を含み、各元素Te、Ge 及 び Pd の原子数の割合(多)をそれぞれ x = 50 ~ 90 、 $y = 5 \sim 25$ 及び $z = 5 \sim 30$ として ェ+y+z=100により規制し、
 - a) Te の割合x = 50~65の範囲では、Ge の割台yが凡そ70-x≦y≦1/3(x+10)の原囲から選択され、
 - b) Te の割合 x = 65~70の範囲では、Ge の割合 y が y = 5 ~ 2 5 の金範囲か 5凡 そ 選 択され、
 - c) Te の割合 x = 7 0 ~ 9 0 の範囲では、Ge の割台が凡そ5≦y≦95~xの範囲から遇 択された

ことを特徴とするアモルファス化及び結晶化可 能な稼農を含む光学情報記録素子。

- (2) 髭加物質として酸素 0 を含むことを特徴とす る特許 請求の範囲 第(1) 項記収の光学情報記録素
- (3) 酸素の添加量(原子数百分率)が30 が以下 であることを特徴とする特許請求の範囲第(2)項 記載の光学情報記録素子。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はレーザ光線等を用いて情報信号を高密度かつ高速度で光学的に記録再生し、かつ情報の香き換えが可能な光学情報記録素子に関するものである。

従来の技術

Te-Ge を主成分とした記録薄膜としては例 えば Ge_{15} Te_{11} Sb_{7} S_{7} 等があるが(特公昭 4.7-2.6 8.9.7 号公報)、 これは消去感度がまだ不 十分であり、かつ、都を込みコントラスト比が 不十分である。

一方、Te と TeO: の混合物であるTeOx 存 族にPd を添加することにより、結晶化速度を 大巾に改替できるということが明らかにされて いる(特顧昭 5 9 - 1 9 2 0 0 3 号。

しかし、このTeOx - Pd 記録薄膜にかいて

なりものであり、記録は一般に光学定数を減少 させる方向、前去は増大する方向を利用しょり といりものである。

Te は窒息では結晶として安定であり、アモルファス状態としては存在しない。 したがつて窒 温でアモルファス状態で安定に存在させるため に様々な添加物が提案されてかり、代表的な於 加物の一つとしてGe が広く知られている。

Ge はTe-Ge 存換中にない てネットワーク保造を形成する働きがあり、したがつて室園でもTe-Ge 存腹はアモルファス状態で安定に存在することができる。

しかし、このTe-Ge 存践も光学記録存践の 観点から大きく二つに分類することができる。 すなわちTe-Ge 存践は蒸剤法、スパッタリン グ法等で形成されたときには、ほとんどの組成 範囲においてアモルファスとして安定である。 しかしながら一旦結晶化した後は、比較的強く て短いパルス光を服射して照射部を昇温状態か ら気冷心た場合、Ge の遺産(原子数の百分率

は一度黒化させると再び日化させることは困難であり、したがつて書き換え可能な記録な聴としては使用し難い。

発明が解決しようとする問題点

結局、従来のTe-Ge を主成分とする配像 陳を有する書き換え可能な光ディスクでは、 ・ 去速度が遅くかつ消去感度が不十分であり、 加 えて、 黒化部と白化部の光学定数の差が小さい ために替き込みコントラスト比が不十分である という欠点を有していた。

他方、従来のTeOx-Pd 配録薄限は黒化速度は十分に速いものの再び白化することは困難であるため、書き換え可能な光ディスクとしては使用できなかつた。

本発明はかかる点に値み、従来のTe-Ge 薄膜のアモルファスとして非常に安定であるという特徴と、TeOx-Pd薄膜に見られるような高速に思化(結晶化)するという特徴を同時に有する書き換え可能な光学情報記録部材を提供しようとするものであり、したがつて、これら2つ

の問題点を解明しなければならない。

まず、Te-Ge 存換に比較的強くて短いバルス光を照射して照射節を昇電状態から急冷した場合における、Ge 強度の違いは以下のように考えられる。

つまり、強力短パルスレーザ光の照射後再び アモルファスとなる Ge 速度が原子数百分率で 約40 が以下の範囲では、レーザ光照射後の冷 却時にかいて、 Te が六方晶の針状結晶を形成 しょうとする中へ Ge がはいりこんでネットワーク構造を形成するため、 Te の結晶成長がさまたげられると考えられる。

これに反し、レーザ光を照射後アモルファスにもどらず結晶となるGe 渡度(同上)約40 が以上の範囲では、レーザ光照射後の冷却時に多大なGe によるTeGe の結晶が折出し、このTeGe の結晶が立方晶であるため容易に対成長するため、レーザ光照射時程度の冷却速度ではアモルファスにはならないで結晶となつてしまりものと考えられる。

ため、春き換え可能な記録存談としては使用で まない

問題点を解決するための手段

a) Te の割台 x = 50~65の範囲では、Ge の割合yが凡そ70~x ≦ y ≦ 1/3(x+10)

また、TeとTeO: の混合物であるTeOx 存 酸にPd を添加する構成は、前述のとおり、 無 化、すなわち結晶化の速度が大巾に改善される とが明らかにされているが、これはTeOx -Pd 構態にレーザ光を照射した場合の徐冷却時 にPd が Te - Pd 系の何らかの化合物を形成し この化合物はTe の結晶化を促進する一種の結 晶核のような働きをするものと考えられる。し かしながら、このTeOx - Pd 配録 存設は一度 無化させると再び白化させることは困難である

の範囲から選択され、

- b) Te の割合 x = 65~70の範囲では、Ge の割合 y が y = 5~25の全範囲から凡そ退 択され、
- c) Te の割合 x = 70~90の範囲では、Ge の割合が凡そ 5 ≤ y ≤ 95 - x の範囲から選 択された

ことを特徴とするものである。

作用

上記した本発明の構成は、発明者による種々の実験研究の成果として得られた発見になるとファスとして非常に安定なGe 原子の含有量が40 ま以下(危険率を見込んで25 ま以下)のTe-Ge 薄膜の特定組成範囲に適量(30 ま以下)のPd を添加すると、アモルファスとして非常に安定でありながら、かつ、風化信号の事となるということを見い出した。

特閒昭62-19490(4)

この Te-Ge-Pd 記録薄額中における Ge の 働きは、アモルファス状態において Te あるいは Te-Pd 化合物が結晶化しようとする中へはいりこんでネットワーク構造を形成し、アモルファス状態を安定に保つものであると考えられる。

またPd の働きは、消去時にTe-Pd あるいはGe-Pd というような何らかの化合物を形成することにより、結晶成長を促進する結晶核のようなものになると考えられ、したがつてGeを含む記録薄膜でありたがら十分な消去速度、消去感度が得られる。また、Pd の存在によつて記録薄膜の透過率が低下し、逆に光の吸収率が上昇して高感度となる。

実施例の説明

次に、本発明にかいて記録有談中の各元素の原子数の割合を限定した理由につき、実施例に 従つて説明する。

第1図は①Te 原子x=50~65(%)だ かれてGe 原子yにつき、70~x≤y≤1/3

い領域では Pd の添加効果が大きすぎるために、また、直襲 DAより Ge の少ない領域では Geの添加効果が小さすぎるために、記録 薄膜が 富電中で容易に結晶化 するか、 あるいは 加熱・急冷 用レーザ光 (白化用レーザ光) を照射してもアモルファスとなりにくく 結晶化してしまう ために、 より大きな急冷条件、したがつてより大きな白化用レーザパワーを必要とし、実用的でない領域である。

また、直線 B C I b Ge の多い領域はいわば、GeTexに近い組成に Pd を添加した領域であり、この場合 GeTex はアモルファスとして非常に安定であるためいかなる量の Pd を添加しても結晶化速度の改善度合が小さく実用的でない。

以上がTe、Ge、及びPd についてその組成比を第1図の四辺形 A、B、C、Dで囲まれた領域に限定した理由である。 この領域にある記録 験を有する光ディスクは、実用上十分な信号の 記録、併去感皮と高いC/Nを有している。

念のため、第1図におけるA、B、C、Dの

(x+10)、②同x=65-70 において同 y=5-25、③同x=70-90 において同 y=5-25、③同x=70-90 においいて同 y=0 を、 $5 \le y \le 95-x$ の割合を与えたから 角座標(各項点をTe、Ge 及びPd のいずれのの のの100 多濃度位置とし、対応するの)内の としてその間を毎間隔目盛としたもの)内の のであるとしているののの のののののののののののの は下部三角形部分ECD内に対応し、②のの は中央の四辺形部分 BEDF内に対応しののの を囲は上部三角形部分 ABF内に対応する である。

第1図の直線ABよりPd の少ない領域では、 Pd の効果が十分でない、すなわち結晶化速度 があまり改善されない領域であり、信号の商去 速度の大巾な向上は期待できない。

また直線CDよりPd の多い領域と、直線DAよりGe の少ない領域は、アモルファスとして不安定であるか、あるいはアモルファスにするために大きなレーザ照射パワーを必要とする 領域である。すなわち、直線CDよりPd の多

各点の路復(x、y、z)を示す。

次に、好ましい実施例においては、第1図のA、B、C、Dで囲まれた領域にある記録釋膜に酸素 Oを添加することにょつて、耐湿性が向上することが認められる。

すなわち、前記記録 薄膜の劣化 根標の1つとして、水蒸気の存在下で Te、Ge が酸化されるということがあげられるが、Oを TeO。として がかけることにより、記録 薄膜中の Te、Ge の酸化促進を防ぐパリアとしての働きをするものと考えられる。この場合、Oの添加力果は今の記録・消去特性の劣化を超こすため、Oの添加

量は30多以下が良い。

次に図面を参照しながら木発明の実施例をさ らに詳しく説明する。

第2図は本発明による元学情報記録素子の断 面図である。

(I) は 基板 で、 P M M A 、 ポリカーボネート、 塩化 ビニール 、ポリエステル等 の 透明 な 樹脂 や ガラス 等 を 用いる ことが できる。

(2) は記録 薄膜であり、 基板 (1) 上に蒸増、 スパッタリング等によつて形成され、 膜組成はオージェ 電子分光法、 誘導結合 高周波 ブラズマ発光 分析法、 X 線マイクロファリシス法等を用いて 決定することができる。

記録薄膜の組成割御を容易かつ精度よく行を うために以下の実施例 1 ~ 4 では 3 颜 蒸着が可能 な電子ビーム蒸着機 を用いて、 Te、Ge、Pdを それぞれのツースから基材(アクリル 樹脂基板 1 0 × 2 0 × 1・2 mm)上に蒸着し、試験片と した。蒸着は真空度 1 × 1 0 Torr 以下で行 たい、薄膜の厚さは約1200 Aとした。各ソ

のパルスレーザー先を照射することにより 悪化 特性、白化特性を知ることができる。

無化特性の評価には、照射パワーを比較的小さく例をは1mm/pm程度のパワー密度に固定し、その照射時間を変えて風化開始の照射時間を確定する方法を適用し、白化特性の評価には、記録部材をあらかじめ風化しておき、照射時間を例えば50n秒程度に固定し白化に必要な照射光パワーを翻定する方法を適用した。

作成した試験片を上記評価方法を用いて評価 した結果を以下に示す。

夹施例1

評価材料組成としてTe と Ge の原子数比が 85:15となるように組成制御を行ない、同 時にこの Tess Geis と Pd の比を様々に変化さ せて複数の試験用記録部材を作成した。

第 4 図(a) は Teas Geis の組成を保ちながら Pd の添加量をバラメータとして増加させてゆき、 I m w / μ m のパワーで照射したときの無化開始に要する照射時間の変化を示したものである。

ースからの蒸着速度は記録薄膜中の Te、Ge、Pd の原子数の割合を調整するためにいろいろ変化 させた。また薄膜形成は、蓋材を150 rpm で 回転しながら行なつた。

次に上記方法により作成した試験片の黒化特性(情去特性)、白化特性(記録特性)を評価する方法について第3図を参照しながら説明する。

回図において半導体 レーザー(3)を出た波長 8 3 0 nm の光は第 1 のレンズ(4) によつて長似平行 先(5) となり第 2 のレンズ(6)で丸く整形された後、第 3 のレンズ(7) で再び平行光になり、ハーフミラー(8) を透過して第 4 のレンズ(9) で試験片(0) 上に波長限界約 0.8 μmの大きさのスポット(1) となるよりに集光され記録が行なわれる。

信号の検出は、試験片QQからの反射光をハーフミラー(8)を介して受け、レンズQDを通して光感応ダイオードQBに入射させて行なつた。

このようにして半導体レーザーを変調して、 試験片上に照射パワーと照射時間のちがり種々

この図よりPd を添加することによつて黒化開始の照射時間は大巾に短縮され、かつ反射率変化R/Ro も大きくなることがわかる。Pd を添加しない場合、Tess Gets はImw/pm 、10 p秒の照射では全く悪化しなかつたが、Pd の添加量に原子百分率)が5 を程度で既に十分な効果が得られた。

第4図(b)は、例えば1mw/pgのパワーで15p秒照射して十分に黒化した部分に、一定の照射時間50p秒にかいて照射パワーを程々に変化して照射したときの白化開始に要する照射パワーの違いを示している。これから、TessGessにPdを添加することで白化開始に要する照射パワーは増大するものの、Pdの添加量が30g以下であれば白化に必要な照射パワーは実用上間照にならないことがわかる。

この2つの図からTess Geta 化 Pd を5~30 多添加することによつて記録特性をそこなうことなく、所去速度を大巾に改善できることがわかる。 突旋例 2

評価材料組成としてTeと Ge の原子数比が 67:33となるように組成制御を行ない、同時にこのTearGeanとPd の比を様々に変化させて複数の試験用記録部材を作成した。 第5 図はせて複数の試験用記録部材を作成した。 第5 図はせてゆき、1 m マ/ A がのパワーで照射したときの黒化開始に要する 照射時間の変化を示したとののより Pd を添加することによって10 A 秒の照射では全く悪化しないTear Gean が黒化するようになるのが認められ黒化開始に要する照射時間は短縮されるのがわかるが、その程度は小さく実用的でない。

これはTest Gess はアモルファスとして非常に安定をTesGeとなる組成であり、アモルファスとして安定でありすぎるためPd を添加してもその添加効果が十分に得られないためと考えられる。

実施例 3

評価材料組成としてTe と Pd の原子数比が

する照射パワーは彼少することがわかり、Geの添加量が5%以上であれば十分な配録感度が得られることがわかる。結局、これら2つの図からTeoのPdio に対してはGo原子を5~23%添加することによつて記録特性、消去特性ともに良好な記録確膜を得ることができることがわかる。

実施例 4

評価材料組成としてTeとPdの原子数比が70:30となるように組成制御を行ない、同時にこのTeroPdooとGeの比を様々に変化させて複数の試験用記録部材を作成した。

Teno Poloo は作成時には室温では結晶であるのに対し、Ge 原子を3%器加するだけで宝温にかいても安定なモルファスとなつた。

第7図回はTero Pd, 。 に保ちながらGe の森加量を増加させてゆき、 Im w/p がのパワーで照射したときの風化開始に要する照射時間の変化を示したものである。

この図よりTeroPdioへのGe の添加量を増加

90:10となるように組成制御を行ない、同時にこのTeis Pdioと Ge の比を様々に変化させて被扱の試験用記録部材を作成した。TeseGeie は作成時には盆盘では結晶であるのに対し、Ge を 3 多添加すると、室盘で安定なフモルファスとなった。TesoPdioに保ちながらGeの添加量を増加させてゆき。

第6図(a)は1mw/pdのパワーで照射したときの風化開始に要する照射時間の変化を示したものである。この図よりTeeoPdioへのGeの添加量を増加していくことによつて黒化開始の照射時間は徐々に長くなり、Geの原子の添加量が23多をこえるあたりから急激に黒化速度が遅くなる、すなわち消去速度が実用的でなくなる。

第6図(b)は、例えば1mw/pgのパヮーで 15p砂照射して十分に悪化した部分に、一定 の照射時間を50g砂にかいてて照射パワーを 変化するととにより照射したときの白化開始に 要するパワーの変化を示している。これから、 Teac Pdio に Ge を添加することで白化開始に要

していくことによつて黒化原始の原射時間は徐々に長くなり、G。 原子の最加量が20%をこえるもたりから急激に悪化速度が遅くなる。すなわち消去速度が実用的でなくなる。

第7図(b)は、例えば1mマ/P目のパワーで
15 μ砂照射して十分に悪化した部分に、一定
の照射時間 50 n砂にかいて照射パワーを変化
して照射したときの白化開始に要する照射パワーの変化を示している。これから Tere Pdge に
Ge を添加することで白化開始に要する照射パワーは減少するのがわかり、 Ge 原子の添加量が 5 多以上であれば十分を配録感度が得られることがわかる。

この2つの図からTore Pdue にGe 原子を5~20多級加することによつて記録物性、消去特性ともに良好な記録薄膜を得られることがわかる。

以上の突進例1~4 ドよつて、Te、Ge、Pdを必須元累とし、かつ各元器の原子数の割合が第1図のA、B、C、Dで囲まれた範囲内を過た

ナ記録薄膜は、記録特性、消去特性ともに良好 な光学情報記録部材を提供することができるこ とがわかる。

突施例 5

FP価材料組成としてTe と Ge と Pd の原子 数比が 7 5 : 1 5 : 1 0 と c 5 よ 5 に組成割却 を行ない、同時にこの Tera Gera Pdro と O の比 を様々に変化させて複数個の試験用記録部材を 作成した。この場合の記録薄膜の作成方法は4 想滅剤が可能な電子ビーム蒸剤機を使用し、そ れぞれのソースから Te、TeOz、Ge、Pd を蒸剤 するものであり、 O は TeOz として薄膜中に添 加した。 他の蒸着条件は実施例 1 と同様である。

このようにして得られた記録部材を50℃、90%RHの医温恆湿槽内に放置し、830nmの光での選過率変化により耐湿物性を求めた。その結果を第8図(a)に示す。この図より、Tera Gers Pdro 中へ0を添加することにより透過率の変化量が小さくなり、耐湿性が向上することがわかる。これはTeO; が水蒸気の存在下でTe

A.

第8図(c) は、例えば1mw/μπのパワーで 15 μ砂照射することにより十分に黒化した部 分に一定の照射時間50点秒にかいて照射パワーを変化して照射したときの、白化開始に要する照射パワーの変化を示している。これからTers Gers Pdro に0を添加しても、白化開始に要する照射パワーはほとんど変化せず、白化特性に はほとんど影響しないことがわかる。

以上より、Te-Ge-Pd 記録解膜の耐湿性向上にはOの添加が有効であり、特にOの添加が が30多以下であれば、風化特性、白化特性と もに良好に保ちながら耐湿性を向上させうるこ とがわかる。

夹旌例 6

基材として 1.2 t × 2 0 0.4 の 7 ク リル樹脂 基材を用い、記録薄膜として Teao Gezo 薄膜 か よび Teao Gezo に Pd を 1 0 多 添加 した薄膜 す な わち Tezz Gezo Pdio 薄膜を形成して 2 種類の光 ディスクを試作し、特顯昭 5 8 - 5 8 1 5 8 号 中 G。 が最化されるのを防ぐ、いわばパリアの 働きをしていると考えられるからである。 との 効果は O 原子の添加量が 3 多足らずでも観察され、添加量が多ければ多いほど耐湿性が向上す るのがわかる。

次に上記記録部材にかける原化特性かよび白化特性をそれぞれ第8図(b) かよび第8図(c) に示す。

記載の方法により信号の記録、 携去を行なつた 各記録存験の形成方法は実施例 1 と同様であ

これら2種類の光ディスクを用いて、配録パワー、消去パワーをそれぞれ8mw、15mwとし、消去レーザダビーム長は半値巾で約1×15μmとして白化記録、無化消去を行なつたところ、TerzGezePdzo 薄膜を有するディスクでは単一周波数2MHz、ディスクの周速では単一周波数2MHz、ディスクの周速では単一周波数2MHz、ディスクの角速を終り返した後にもC/Nの劣化はほとんどみられなかつた。

発明の効果

以上述べてきたように、本発明による Te-Ge-Pd 配像 専験を有する光学情報記録部材は、信号の記録部分はアモルファスとして非常に安定でありながら、消去時には高速に結晶化する

特開昭62-19490(8)

ために消去感应が非常に良好であるために、き わめて実用的な、信号の記録・消去が可能な光 ディスクを提供することができるものである。

図面の簡単な説明

第1図は本発明による光学情報記録部材が有する記録薄膜の組成を限定した超成図、第2図は本発明による光学情報記録部材の一実施例の断面図、第3図は本発明による光学情報記録部材の評価装置の光学系の概略図、第4図(a)、(b)、第5図、第6図(a)、(b)、第7図(a)、(b)、第8図(b)、(c)は光学情報記録部材の黒化特性もしくは白化特性の評価結果を示すグラフ、第8図(a)は光学情報記録部材の透逸率の経時変化を示すグラフである。

- (1) - - 基板
- (2) - - 記録 存 膜

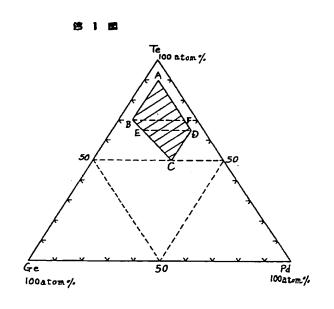
特許出願人 松下電器産業株式会社

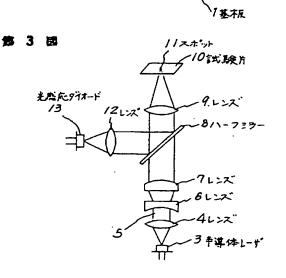
代理人 新 実 健 🛍

(外1名)

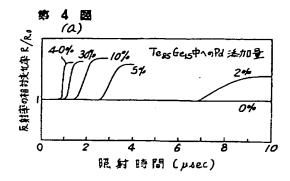
2記錄薄膜

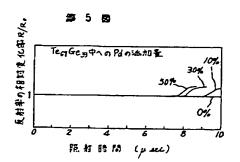


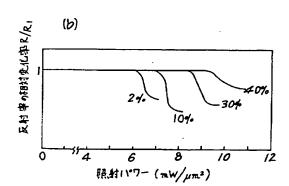


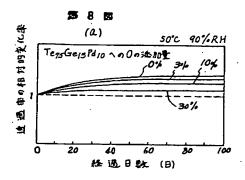


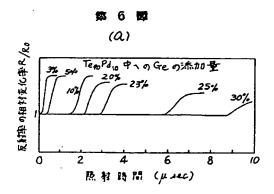
特開昭62-19490(9)

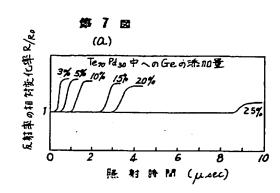


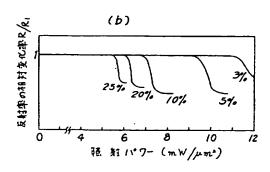


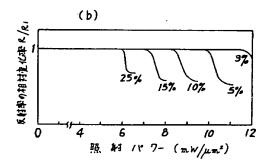












特開昭 62-19490 (10)

